



(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Japanese Patent Publication (B2)

(11) Japanese Patent Publication No. Hei 6-49191

(24) (44) Publication Date Jun 29, 1994

(51) Int.Cl.5 C02F 1/44 B01D 61/58

Identification Number J

Reference Number in the Office 8014-4D 8014-4D

FI

Indication of Art

Number of claims 1 (six pages in total)

(21) Application Number Japanese Patent Application No. Sho 63-58502

(22) File Date March 14, 1988

(65) Laid-open Number Japanese Patent Laid-open No. Hei 1-231988

(43) Laid-open Date September 18, 1989

(71) Applicant Organo Co., Ltd

5-16, 5-chome, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

(72) Inventor Yuji Haraguchi

5-16, 5-chome, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

c/o Organo Co., Ltd.

(74) Agent (Attorney) Akira Takahashi

Examinor *Yasuyuki Yamada

(56) Reference Japanese Patent Laid-open Sho 62-110795 (JP, A)

Japanese Patent Laid-open Sho 63-28486 (JP, A)

[NAME OF DOCUMENT] SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION] TWO-STAGE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE
TREATMENT METHOD

RECEIVED
APR 14 2000
TC 1700 MAIL ROOM

[WHAT IS CLAIMED IS:]

[CLAIM 1]

In a two-stage reverse osmosis membrane treatment method comprising the steps of, adding acid to raw water containing hydrogen carbonate ions, decarboxylating the acid-added water, obtaining primary penetrated water by treating the decarboxylated water with first reverse osmosis membrane equipment, and obtaining secondary penetrated water by treating the primary penetrated water with second reverse osmosis membrane equipment, said two-stage reverse osmosis membrane treatment method comprising the steps of:

adding a sufficient amount of alkali to decarboxylated water so that the residual carbonic acid can be converted to hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions as much as possible;

treating said alkali-added decarboxylated water with the first reverse osmosis membrane equipment to obtain the primary penetrated water; and

treating said primary penetrated water with the second reverse osmosis membrane equipment to obtain the secondary penetrated water.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

<TECHNICAL FIELD>

The present invention relates to an improvement of a two-stage reverse osmosis membrane treatment method adopted for the production of cleaning water for the use with semiconductors in the electronic industry or water for manufacturing medicine.

<PRIOR ART>

As a means for removing salts contained in water, a distillation method, an ion exchange membrane method, an ion-exchange resin method, a reverse osmosis membrane method and so on are cited. When raw water such as river water, lake water, water for industrial-use, or tap water having a water quality of the total cation content of around 300 mg/l or less (in terms of CaCO_3) is targeted, a reverse osmosis membrane method is often adopted because energy cost is relatively low, and organic substances and fine particles co-existing in water with salts can be removed simultaneously.

For manufacturing pure water of a so-called extra-pure water level such as water for cleaning semiconductors or for manufacturing medicines where organic substances or fine particles as well as salts in water are required to remove as much as possible, the use of reverse osmosis membrane equipment is essential. In manufacture of pure water of such an extra-pure water level, a combination system of reverse osmosis membrane equipment and ion-exchange equipment is the mainstream. In this combination system, penetrated water having the total cation of around 10 ppm or less is first obtained by treating the raw water with reverse osmosis membrane equipment and then the penetrated water is treated with ion-exchange equipment.

In such a combination system of the reverse osmosis membrane equipment and the ion-exchange equipment, it is preferable to remove salts as much as possible at the former stage of reverse osmosis membrane equipment, because the load of the latter stage ion-exchange equipment can be reduced. Accordingly, a two-stage reverse osmosis membrane treatment method has become popular in these days.

That is, the raw water is supplied to first reverse osmosis membrane equipment to obtain primary penetrated water having the total cation of around 10 ppm or less, and then the primary penetrated water is supplied further to second reverse osmosis membrane equipment to obtain secondary penetrated water having the total cation of around 1 ppm or less. The secondary penetrated water thus obtained is used as supply water for the latter stage ion-exchange equipment.

As the ion-exchange equipment, a cartridge type mixed bed polisher is in use in which a non-reusable mixed resin of strongly acidic cation-exchange resin and strongly basic anion-exchange resin is filled to omit neutralization treatment of reusable waste liquid and to simplify the operation control.

However, the above-described two-stage reverse osmosis membrane treatment method has the following disadvantages.

That is, in order to improve the recovery percentage of the penetrated water, it is necessary to make high the rate of condensation of the condensed water discharged to the outside of the system. Accordingly, if the raw water contains calcium ions, the membrane might be contaminated by calcium carbonate deposited on the membrane surface.

Conventionally, therefore, in order to evade the above disadvantage, while adding acid to the raw water to lower pH to prevent calcium carbonate from depositing, the raw water is treated with a reverse osmosis membrane.

Incidentally, when acid is added to the raw water, a portion of, or most of hydrogen carbonate ions, nearly all of which can be removed normally with the reverse osmosis membrane, are converted into carbonic acid which can hardly be removed by the reverse osmosis membrane. Therefore, the carbonic acid is usually removed by treating with a so-called decarbonator or a vacuum degassing tower, in which acid is first added to the raw water, and the acid-contained raw water is allowed to flow down from the upper portion of a column packed by such as the Raschig ring or the like, while gas such as air is filled from the bottom portion of the packed column.

However, in the conventional decarboxylation treatment, the efficiency of decarboxylation is insufficient, and the residual carbonic acid is still contained in the primary penetrated water in the first reverse osmosis membrane equipment.

Even if this primary penetrated water is further treated at a second reverse osmosis membrane equipment, the carbonic acid can not naturally be removed and after all penetrates through into the secondary penetrated water as it is, which results in increase of ion load of the latter stage ion-exchange equipment.

Therefore, conventionally, a method has been adopted, in which alkali such as sodium hydroxide solution or the like is added to the primary penetrated water in the first

reverse osmosis membrane equipment to convert carbonic acid in the primary penetrated water to hydrogen carbonate ions (HCO_3^-) and/or carbonic ions (CO_3^-) which can be removed with the reverse osmosis membrane, and then the alkali-added water is treated with the second reverse osmosis membrane equipment.

A brief description of the principle of the conventional two-stage reverse osmosis membrane treatment method is as follows.

The treatment method comprises the steps of: adding acid to the raw water (the main object; reduction of pH of the raw water to prevent calcium carbonate scale from depositing on the reverse osmosis membrane surface), decarboxylation treatment of the acid-added water (the main object; removing carbonic acid in advance as much as possible which can not removed by the reverse osmosis membrane equipment); obtaining the primary penetrated water by treating the decarboxylated water with the first reverse osmosis membrane equipment (the main object; primary desalting), adding alkali to the primary penetrated water (the main object; converting the residual carbonic acid in the primary penetrated water into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions), obtaining the secondary penetrated water by treating the alkali-added primary penetrated water with the second reverse osmosis membrane equipment (the main object; secondary desalting).

However, the above-described conventional two-stage reverse osmosis membrane treatment method treats the decarboxylated water as it is that contains the remaining carbonic acid with the first reverse osmosis membrane equipment. The disadvantage lies in this point.

That is, if it is treated with a decarbonater and the like, the concentration of the carbonic acid in the decarboxylated water is usually around 6 ppm (in terms of calcium carbonate) and since the decarboxylated water is treated as it is in the first reverse osmosis membrane equipment, nearly the same amount of carbonic acid is contained in the primary penetrated water, as previously mentioned.

Even if alkali is added to the primary penetrated water to convert the carbonic acid into ions of carbonic acid component such as hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions, the ions which compose carbonic acid are not easy to remove with a reverse osmosis membrane as compared with a mineral acid anion such as sulfate ions and chloride ions, and the total amount of ions in the secondary penetrated water can not be reduced so much as expected.

<PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION>

An object of the present invention is to reduce the total ion amount in a secondary penetrated water in a two stage reverse osmosis membrane treatment method by precluding carbonic acid components such as carbonate ions and/or hydrogen carbonate ions in raw water with first reverse osmosis membrane equipment as much as possible so that the ion load of ion-exchange equipment provided on the latter stage is reduced, and to reduce a total running cost.

<MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS>

In a two-stage reverse osmosis membrane treatment method according to the present invention to achieve such an object comprising the steps of, adding acid to a raw

water which contains hydrogen carbonate ions, decarboxylating the acid-added water, treating the decarboxylated water with first reverse osmosis membrane equipment to obtain the primary penetrated water, and treating the primary penetrated water with second reverse osmosis membrane equipment to obtain the secondary penetrated water, wherein the two-stage reverse osmosis membrane treatment method comprises the steps of: adding alkali in an amount capable to convert residual carbonic acid in decarboxylated water into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions as much as possible; obtaining primary penetrated water by treating the alkali-added decarboxylated water with first reverse osmosis membrane equipment; and then obtaining secondary penetrated water by treating the primary penetrated water with second reverse osmosis membrane equipment.

<OPERATION>

The present inventor found that when so-called decarboxylated water which is obtained by adding acid to raw water containing hydrogen carbonate ions to convert the hydrogen carbonate ions into carbonic acid, and treating the water with a decarbonator or a vacuum degassing tower to release most part of carbonic acid in the water as carbon dioxide gas, is treated with reverse osmosis membrane equipment, if so-called alkaline decarboxylated water in which alkali such as sodium hydroxide solution or the like is added to the decarboxylated water to convert a small amount of carbonic acid remained in the water to hydrogen carbonate ions or carbonate ions, a scale caused by calcium carbonate does not attach on the reverse osmosis membrane.

That is, even when calcium ions exist in water to be treated with a reverse osmosis membrane, calcium carbonate is not created even if the pH of the system is alkaline, because the amount of carbonate component which is one component of calcium carbonate becomes small due to advance decarboxylation treatment.

The present invention is carried out on the basis of the above-described information, alkali is positively added to decarboxylated water to convert small amount of the carbonic acid remained herein into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions, and the carbonate component is effectively removed by treating the-above alkali-added water with first reverse osmosis membrane equipment.

In a conventional two-stage reverse osmosis membrane treatment method, since decarboxylated water in which carbonic acid remains is treated as it is with first reverse osmosis membrane equipment, the carbonic acid penetrates through into primary penetrated water substantially without changing its concentration.

Accordingly, as for the removal of carbonic acid, the first reverse osmosis membrane is not involved practically, the carbonic acid is removed exclusively with the second reverse osmosis membrane equipment by converting it into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions.

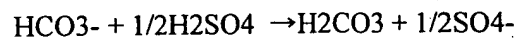
However, in the present invention, since carbonic acid in decarboxylated water is converted into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions and is treated with two stages of the first reverse osmosis membrane equipment and the second reverse osmosis membrane equipment, the total ion amount in the secondary penetrated water can be reliably reduced.

Flow of an embodiment of equipment performing the present invention will be

explained with reference to drawings.

As shown in FIG. 1, acid is added using an acid supply pump 3 from an acid tank 2 which accommodates acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid and the like, to raw water 1 which is pretreated as necessary by coagulating sedimentation, filtration, and activated carbon treatment.

The addition of the acid is to convert hydrogen carbonate ions existing in the raw water into carbonic acid by the following reaction (when sulfuric acid is used as acid).



As shown in FIG. 2, carbonate component becomes H_2CO_3 , HCO_3^- , and CO_3^{2-} according to pH of the water in the system, and becomes carbonic acid (H_2CO_3) in the acidic side.

Accordingly, the raw water after adding acid is allowed to flow consecutively into decarboxylation equipment 4 to release produced carbonic acid as carbon dioxide gas.

As the decarboxylation equipment 4 used in the present invention, a so-called decarbonater in which raw water is flowed down from an upper portion of a tower filled with a filler for gas-liquid contact such as the Rashig ring and the like and air is blown in using a blower 5 from a lower portion of the tower to remove the carbonic acid in the raw water as carbon dioxide gas, or a so-called vacuum degassing tower in which gas is absorbed from an upper portion of the tower filled with the previously-described filler with a vacuum pump and the like can be used.

As shown in FIG. 2, when pH of the system becomes below 4.5, hydrogen carbonate ions in the raw water substantially become carbonic acid.

Accordingly, pH of the water to be treated in the decarboxylation equipment 4 is detected with a pH electrode 6 to adjust the flow-in amount of acid by controlling an acid supply pump 3 instrumentally so that the pH of the water to be treated is below 4.5.

It should be noted that the adjustment of the pH of water at the inlet of the decarboxylation equipment 4 to a range of 4.5 to 5.5, which is carried out conventionally for decarboxylation treatment is not favorable.

This is because the pH increases due to removal of carbonic acid during the decarboxylation treatment, which causes a conversion of a portion of carbonic acid into hydrogen carbonate ions and allows the carbonate components to remain.

As shown by the flow in FIG. 1, carbonic acid can be removed as much as possible by decarboxylating while the pH of the water to be decarboxylated is always kept below 4.5.

It should be noted that if the pH of the water to be decarboxylated is made too low, it causes increase of ions as much. Therefore, in the present invention, it is preferable to keep the pH of the water to be decarboxylated in the range of 4.0 to 4.5.

After the above steps, alkali is added to the decarboxylated water from which carbonic acid is removed as much as possible. The alkali is added from an alkali tank 7

which accommodates alkali such as sodium hydroxide solution and the like using an alkali supply pump 8.

The addition of alkali is to convert carbonic acid remaining in the decarboxylated water into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions by the following reaction (when sodium hydroxide is used as alkali).



As shown in FIG. 2, when pH of the system becomes 8.0 or more, most of carbonic acid in the water become hydrogen carbonate ions or carbonate ions. Accordingly, pH of the water after alkali is added is detected with a pH electrode 9 to adjust the flow-in amount of alkali by controlling an alkali supply pump 8 instrumentally so that the pH is kept more than 8.0.

When pH is made too high, the amount of ions is increased as much. Consequently, the pH is preferably adjusted to be in the range of 8.0 to 8.5.

Thus, the decarboxylated water to which alkali is added is supplied to first reverse osmosis membrane equipment 11 with a pump 10 to perform a first stage treatment.

As described before, carbonic acid in the supply water of the first reverse osmosis membrane equipment 11 is converted into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions as much as possible, so that they can be sufficiently removed by the reverse osmosis membrane, differing from the carbonic acid to yield primary penetrated water 12 that does not contain carbonic acid and primary condensed water 13 in which ions are condensed.

Next, the primary penetrated water 12 is further treated at a second stage by second reverse osmosis membrane equipment 14 to obtain secondary penetrated water 15 and secondary condensed water 16. Incidentally, since the secondary condensed water 16 is comparatively good in water quality, it is usually recovered to, for instance, a raw water tank using a recovery pipe that is not shown.

The secondary penetrated water 15 thus obtained is used as it is or through further ion-exchange treatment, for cleaning semiconductor or for manufacturing medicine and the like.

<EFFECT>

As above explained, the treatment according to the present invention comprises the steps of: adding acid to raw water to convert all hydrogen carbonate ions existing in the raw water into carbonic acid, removing the carbonic acid by decarboxylation treatment as much as possible, then adding alkali to the decarboxylated water to convert a small amount of the carbonic acid remaining in the decarboxylated water into hydrogen carbonate ions and/or carbonate ions as much as possible, and then treating in two-stage at reverse osmosis membrane equipment. Accordingly, carbonate component existing in the raw water can be effectively removed so that the amount of ions in the secondary penetrated water can be drastically reduced, compared with the conventional treatment method.

Accordingly, when the secondary penetrated water is treated with, for instance, a non-reusable cartridge type mixed bed polisher, the exchange frequency of the polisher can be extensively prolonged so that the running costs for manufacturing extra-pure water can be drastically reduced.

A preferred embodiment will be explained hereinafter to clarify the effect of the present invention.

Example

City water having a water quality shown in Table 1, treated with a sand filtration and an activated carbon filtration is used as raw water. The present invention is carried out based on a flow shown in FIG. 1.

Sulfuric acid is added to raw water so that the pH of water to be decarboxylated is 4.0, and decarboxylation treatment is carried out. Sodium hydroxide solution is added to the decarboxylated water so that the pH of the decarboxylated water is 8.0. The decarboxylated water with the pH value of 8.0 is treated with first reverse osmosis membrane equipment installed with NTR-739 (a reverse osmosis membrane, manufactured by Nittoh Denko Co., Ltd.). The primary penetrated water is further treated with second reverse osmosis membrane equipment installed with SU-720 (a reverse osmosis membrane, manufactured by Toray Co., Ltd.) to obtain secondary penetrated water. The water quality of the primary penetrated water and the secondary penetrated water at this time is shown in Table 2 and Table 3.

Incidentally, while the present treatment is continued for 720 hours (30 days), the amount of penetrated water of the first reverse osmosis membrane equipment has not been detected to decrease.

Table 1 Water quality of Raw Water

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	42	HCO ₃ ⁻	52
Mg ²⁺	20	SO ₄ ⁻	29
Na ⁺ + K ⁺	40	Cl ⁻	21
Total cation	102	Salt formation anion	102
		Silica	13
		Carbonic acid	12
		Total anion	127

Table 2 Primary Penetrated Water

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	0.42	HCO ₃ ⁻	0.19
Mg ²⁺	0.20	SO ₄ ⁻	0.93
Na ⁺ + K ⁺	1.20	Cl ⁻	0.70
Total cation	1.82	Salt formation anion	1.82
		Silica	2.30
		Carbonic acid	0.0
		Total anion	4.12

Table 3 Secondary Penetrated Water

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	0.01	HCO ₃ ⁻	0.01
Mg ²⁺	0.01	SO ₄ ⁻	0.03
Na ⁺ + K ⁺	0.06	Cl ⁻	0.04
Total cation	0.08	Salt formation anion	0.08
		Silica	0.03
		Carbonic acid	0.0
		Total anion	0.11

Comparison Example

Sulfuric acid is added to the same raw water as is used in the example to adjust the pH to be 4.0 and the raw water having the pH of 4.0 is decarboxylated. The decarboxylated water is treated with the same first reverse osmosis membrane equipment as is used in the example to obtain primary penetrated water, of which pH is adjusted to be 8.0 by adding sodium hydroxide solution. Then, the primary penetrated water having the adjusted pH of 8.0 is treated with second reverse osmosis membrane equipment that is the same equipment as is used in the example to obtain secondary penetrated water. Water quality of the primary penetrated water at this time, the primary penetrated water after adjusting the pH to 8.0, and the secondary penetrated water are listed in Table 4, Table 5 and Table 6.

Table 4 Primary Penetrated Water

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	0.42	HCO ₃ ⁻	1.72
Mg ²⁺	0.20	SO ₄ ⁻	0.93
Na ⁺ + K ⁺	2.73	Cl ⁻	0.70
Total cation	3.35	Salt formation anion	3.35
		Silica	2.30
		Carbonic acid	6.00
		Total anion	11.65

Table 5 Primary Penetrated Water adjusted to pH 8.0

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	0.42	HCO ₃ ⁻	7.72
Mg ²⁺	0.20	SO ₄ ⁻	0.93
Na ⁺ + K ⁺	8.73	Cl ⁻	0.70
Total cation	9.35	Salt formation anion	9.35
		Silica	2.30
		Carbonic acid	0.0
		Total anion	11.65

Table 6 Secondary Penetrated Water

Cation	Quantity (ppm as CaCO ₃)	Anion	Quantity (ppm as CaCO ₃)
Ca ²⁺	0.01	HCO ₃ ⁻	0.41
Mg ²⁺	0.01	SO ₄ ⁻	0.03
Na ⁺ + K ⁺	0.46	Cl ⁻	0.04
Total cation	0.48	Salt formation anion	0.48
		Silica	0.03
		Carbonic acid	0.0
		Total anion	0.51

As is shown in the water quality of the secondary penetrated water in the example and comparison example, in the present invention, the total amount of cation is 0.08 ppm, the total amount of anion is 0.11 ppm, while in the conventional method, the total amount of cation is 0.48 ppm, the total amount of anion is 0.51 ppm (in terms of CaCO_3). Thus, according to the method of the present invention, the secondary penetrated water having the total cation of about 1/6 of the conventional method, and the total anion of about 1/5 compared therewith can be obtained.

Accordingly, when the secondary penetrated water is further treated with ion-exchange equipment, the time period that can pass water through the ion-exchange equipment can be at least about five times as much as that in the comparison.

【BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS】

FIG. 1 is a diagram for explaining a flow of an embodiment of equipment according to the present invention; and

FIG. 2 is a diagram showing mole ratios of carbonic acid, hydrogen carbonate ion and carbonate ion in accordance to pH where the vertical axis shows mole ratio and the horizontal axis shows pH.

【EXPLANATION OF CODES】

- 1 raw water
- 2 acid tank
- 3 acid supply pump
- 4 decarboxylation equipment
- 5 blower
- 6 pH electrode
- 7 alkali tank
- 8 alkali supply pump
- 9 pH electrode
- 10 pump
- 11 first reverse osmosis membrane equipment
- 12 primary penetrated water
- 13 primary condensed water

14 second reverse osmosis membrane equipment

15 secondary penetrated water

16 secondary condensed water

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-49191

(24)(44)公告日 平成6年(1994)6月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 2 F 1/44	J	8014-4D		
B 0 1 D 61/58		8014-4D		

請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願昭63-58502

(22)出願日 昭和63年(1988)3月14日

(65)公開番号 特開平1-231988

(43)公開日 平成1年(1989)9月18日

(71)出願人 999999999

オルガノ株式会社

東京都文京区本郷5丁目5番16号

(72)発明者 原口 祐治

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ

ノ株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 章

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開 昭62-110795(JP,A)

特開 昭63-28486(JP,A)

(54)【発明の名称】 2段式逆浸透膜処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭酸水素イオンを含む原水に酸を添加する工程、次いで酸添加水を脱炭酸処理する工程、次いで脱炭酸処理水を第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得る工程、次いで一次透過水を第2逆浸透膜装置で処理して二次透過水を得る工程とからなる2段式逆浸透膜処理方法において、脱炭酸処理水に、残留する炭酸を可及的に炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンに変化させる量のアルカリを添加し、当該アルカリを添加した脱炭酸処理水を第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得、次いで当該一次透過水を第2逆浸透膜装置で処理して二次透過水を得ることを特徴とする2段式逆浸透膜処理方法。

【発明の詳細な説明】

＜産業上の利用分野＞

2

本発明は電子工業における半導体洗浄用水や、製薬用水等の製造に採用される2段式逆浸透膜処理方法の改良に関するものである。

＜従来の技術＞

水中に含有される塩類を除く手段として、蒸留法、イオン交換膜法、イオン交換樹脂法、逆浸透膜法等があるが、河川水、湖沼水、あるいは工業用水、上水等の全カチオン300mg/l(CaCO₃換算)前後からそれ以下の水質である原水を対象とした場合、エネルギーコストが比較的安い点、および塩類とともに水中に共存する有機物や微粒子も同時に除去できる点で、逆浸透膜法が採用されることが多い。

また塩類を除くとともに水中の有機物や微粒子を可及的に除去する必要がある半導体洗浄用水や製薬用水等のいわゆる超純水レベルの純水製造には逆浸透膜装置が不可

3
欠であり、当該超純水レベルの純水製造は原水をまず逆浸透膜装置で処理することにより、全カチオンで10 p p m前後ないしそれ以下の透過水を得、次いで当該透過水をイオン交換装置で処理するという、逆浸透膜装置とイオン交換装置とを組み合わせたシステムが主流となっている。

このような逆浸透膜装置とイオン交換装置とを組み合わせたシステムにおいては、前段の逆浸透膜装置で可及的に塩類を除去した方が後段のイオン交換装置の負担を低減できるので、最近になって2段式逆浸透膜処理方法が採用されるようになって来た。

すなわち原水を第1逆浸透膜装置に供給して全カチオンで10 p p m前後ないしそれ以下の一次透過水を得、また当該一次透過水をさらに第2逆浸透膜装置に供給して全カチオンで1 p p m前後ないしそれ以下の二次透過水を得、当該二次透過水を後段のイオン交換装置の供給水とするものである。

また当該イオン交換装置は再生廃液の中和処理の省略や運転管理の簡素化のために、非再生型の強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂との混合樹脂を充填したカートリッジ型混床式ポリシャーが用いられるようになって来た。

しかしながら前述した2段式逆浸透膜処理方法には以下のような問題点がある。

すなわち透過水回収率を上昇させるために、系外に排出する濃縮水の濃縮率を大とする必要があり、そのため原水にカルシウムイオンが含まれていると膜面に炭酸カルシウムが析出し膜面を汚染する恐れがある。

したがって従来ではこれを回避するため、原水に酸を添加してpHを低下させて炭酸カルシウムの析出を防止しながら原水を逆浸透膜処理するのである。

なお原水に酸を添加するため本来ならば逆浸透膜でその大半を除去することができる炭酸水素イオンの一部分ないし大部分を逆浸透膜ではほとんど除去することができない炭酸に変化させてしまうので、通常、原水に酸を添加した後、ラシヒリング等の充填塔の上部から水を流下させるとともに充填塔の下部から空気等の気体を流入する、いわゆる脱炭酸塔あるいは真空脱気塔で処理することにより炭酸を除くことが行われている。

しかしながら従来の脱炭酸処理においては、炭酸の除去効果が不十分であり、残留した炭酸は第1逆浸透膜装置の一次透過水に含まれることとなる。

またこの一次透過水をさらに第2逆浸透膜装置で処理したとしても、当然のことながら当該炭酸は除去することができず、結局二次透過水にそのまま透過することとなり、後段のイオン交換装置のイオン負荷を増大せしめる。

したがって従来では第1逆浸透膜装置の一次透過水に水酸化ナトリウム溶液等のアルカリを添加し、一次透過水中の炭酸を逆浸透膜で除去することのできる炭酸水素イ

オン(HCO_3^-)およびまたは炭酸イオン(CO_3^{2-})に変化させ、次いで当該アルカリ添加水を第2逆浸透膜装置で処理する方法が採用されている。

このような従来の2段式逆浸透膜処理方法の原理を簡単にまとめると以下のごとくなる。

すなわち原水に酸を添加する工程(主目的;原水のpHを下げて逆浸透膜面の炭酸カルシウムスケールの析出防止)、酸添加水を脱炭酸処理する工程(主目的;逆浸透膜装置で除去不可能な炭酸を事前にできるだけ除去しておく)、脱炭酸処理水を第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得る工程(主目的;一次脱塩)、一次透過水にアルカリを添加する工程(主目的;一次透過水中の残留炭酸を炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンに変化させる)、アルカリを添加した一次透過水を第2逆浸透膜装置で処理して二次透過水を得る工程(主目的;二次脱塩)からなる。

しかしながら上述した従来の2段式逆浸透膜処理方法は炭酸を残留させた脱炭酸処理水をそのまま第1逆浸透膜装置で処理しており、この点に問題がある。

すなわち脱炭酸塔等で処理したとしても、その脱炭酸処理水中の炭酸は通常6 p p m(炭酸カルシウム換算)前後であり、当該脱炭酸処理水をそのまま第1逆浸透膜装置で処理するので、前述したごとく結局一次透過水中にはほぼ同量の炭酸が含まれる。

また当該一次透過水にアルカリを添加して当該炭酸を炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオン等の炭酸成分イオンに変化させたとしても、当該炭酸成分イオンは硫酸や塩化物イオン等の硫酸アニオンと比較して逆浸透膜で排除しにくく、二次透過水中の全イオン量は期待する程低下しない。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明は原水に含まれる炭酸およびまたは炭酸水素イオン等の炭酸成分を可及的に第1逆浸透膜装置で排除することにより、2段式逆浸透膜処理方法における二次透過水の全イオン量を低下させ、これによって後段に設置するイオン交換装置のイオン負荷を低減させ、全体としてのランニングコストをより低下させることを目的とする。

<問題点を解決するための手段>

かかる目的を達成するためになされた本発明よりなる2段式逆浸透膜処理方法は、炭酸水素イオンを含む原水に酸を添加する工程、次いで酸添加水を脱炭酸処理する工程、次いで脱炭酸処理水を第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得る工程、次いで一次透過水を第2逆浸透膜装置で処理して二次透過水を得る工程とからなる2段式逆浸透膜処理方法において、脱炭酸処理水に、残留する炭酸を可及的に炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンに変化させ得る量のアルカリを添加し、当該アルカリを添加した脱炭酸処理水を第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得、次いで当該一次透過水を第2逆浸透膜

装置で処理して二次透過水を得ることを特徴とする2段式逆浸透膜処理方法である。

<作用>

本発明者は炭酸水素イオンを含む原水に酸を添加し、炭酸水素イオンを炭酸に変化させ、これを脱炭酸塔や真空脱気器で処理し、水中に含まれる炭酸の大部分を炭酸ガスとして放散せしめた、いわゆる脱炭酸水を逆浸透膜装置で処理する場合、当該脱炭酸水に水酸化ナトリウム溶液等のアルカリを添加して、水中に残留する少量の炭酸を炭酸水素イオンや炭酸イオンに変化させた、いわゆる

アルカリ性の脱炭酸水を逆浸透膜処理しても、逆浸透膜に炭酸カルシウムに起因するスケールが付着しないことを知見した。

すなわち逆浸透膜処理する水にたとえカルシウムイオンが存在していても、炭酸カルシウムを構成する一方の成分である炭酸成分が事前に脱炭酸処理することにより少量となっているために、系のpHがアルカリ性であっても炭酸カルシウムが生成しないのである。

本発明は上記知見に基づいてなされたもので、脱炭酸水に積極的にアルカリを添加し、残留する少量の炭酸を炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンに変化させ、これを第1逆浸透膜装置で処理することにより、炭酸成分を効果的に除去するものである。

従来の2段式逆浸透膜処理方法においては、炭酸が残留する脱炭酸水をそのまま第1逆浸透膜装置で処理していたので、当該炭酸がほとんどそのまま一次透過水に透過していた。

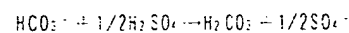
したがって炭酸の除去に関しては第1逆浸透膜はほとんど関与することなく、当該炭酸を炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンの形に変えてもっぱら第2逆浸透膜装置で除去していたのである。

しかしながら本発明においては脱炭酸処理水中の炭酸を炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンに変化させ、これを第1逆浸透膜装置と第2逆浸透膜装置の2段で処理するので、二次透過水の全イオン量を確実に低下させることができる。

以下に本発明を実施する装置の態様の一例のフローを図面に基いて説明する。

第1図に示したごとく、必要により凝集沈殿、濾過、活性炭処理等の前処理した原水1に、塩酸、硫酸等の酸を受け入れた酸貯槽2から酸注入ポンプ3を用いて、酸を添加する。

当該酸の添加は原水に存在する炭酸水素イオンを以下の反応（酸として硫酸を用いた場合）により炭酸とするものである。



第2図に示したように炭酸成分は系の水のpHによって、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} となり、酸性側では炭酸（ H_2CO_3 ）となる。

したがって、酸を添加した原水を経いて脱炭酸装置4に

流入することにより生成された炭酸を炭酸ガスとして放出する。

本発明に用いる脱炭酸装置4は、ラシヒリング等の気液接触用の充填材を充填した塔の上部から原水を流下し、塔の下部からブローワ5を用いて空気を流入して原水中の炭酸を炭酸ガスとして除去する、いわゆる脱炭酸塔や前記充填材を充填した塔の上部から真空ポンプ等にてガスを吸収する、いわゆる真空脱気塔等を用いる。

なお第2図に示したごとく系のpHが4.5以下となると原水中の炭酸水素イオンはほとんど炭酸となる。

したがって脱炭酸装置4の処理水のpHをpH電極6で検出し、当該処理水のpHが4.5以下になるように酸注入ポンプ3を計装的に制御し、酸の注入量を調整する。

なお従来行われているように脱炭酸装置4の入口水のpHをたとえば4.5～5.5に調整して脱炭酸処理するのは好ましくない。

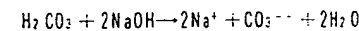
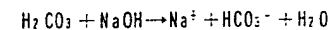
すなわちこの場合は脱炭酸処理の過程において炭酸が除去されるためにpHが上昇し、炭酸の一部が炭酸水素イオンに変化するため、炭酸成分が残留することとなるからである。

第1図に示したフローのように脱炭酸処理水のpHが常に4.5以下になるようにして脱炭酸処理することにより、炭酸を可及的に除去することができる。

なお脱炭酸処理水のpHをあまり低くすると、それだけイオンを増加させる原因となるので、本発明では脱炭酸処理水のpHを4.0～4.5程度とするとい。

このようにして炭酸を可及的に除去した脱炭酸処理水に、今度は水酸化ナトリウム溶液等のアルカリを受け入れたアルカリ貯槽7からアルカリ注入ポンプ8を用いてアルカリを添加する。

当該アルカリの添加は脱炭酸処理水に残留する炭酸を以下の反応（アルカリとして水酸化ナトリウムを用いた場合）により、炭酸水素イオン、およびまたは炭酸イオンとするものである。



第2図に示したように系の水のpHが8.0以上となると、水中の炭酸のほとんどは炭酸水素イオンあるいは炭酸イオンとなる。したがってアルカリ添加後のpHをpH電極9で検出し、このpHが8.0以上になるようにアルカリ注入ポンプ8を計装的に制御し、アルカリの注入量を調整する。

なおあまりpHを高くすると、それだけイオンを増加させることとなるので、好ましくは8.0～8.5程度に調整するとい。

このようにしてアルカリを添加した脱炭酸水をポンプ10を用いて第1逆浸透膜装置11に供給し、第1段処理を行う。

前述したごとく第1逆浸透膜装置11の供給水中の炭酸

は可及的に炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンとなっているので、炭酸と相違して十分に逆浸透膜で排除され、炭酸を含まない一次透過水12およびイオンが濃縮された一次濃縮水13が得られる。

次いで当該一次透過水12をさらに第2逆浸透膜装置14で第2段処理し、二次透過水15および二次濃縮水16を得る。なお二次濃縮水16は比較的水質が良好な水であるので、通常は図示していない回収配管を用いて、たとえば原水槽に回収する。

またこのようにして得られた二次透過水15は、そのままあるいはさらにイオン交換処理等を経て、半導体洗浄用水や製薬用水等として用いられる。

<効果>

以上説明したごとく本発明は原水に酸を添加して、原水に存在する炭酸水素イオンを全て炭酸とし、かつ当該炭酸を可及的に脱炭酸処理して除去し、さらに脱炭酸処理水にアルカリを添加して、脱炭酸処理水中に残留する少量の炭酸を可及的に炭酸水素イオンおよびまたは炭酸イオンとなし、しかる後に逆浸透膜装置で2段処理するので、原水に存在する炭酸成分を効果的に除去することができ、よって二次透過水のイオン量を従来法と比較して大幅に低下させることができる。

したがって当該二次透過水をたとえば非再生型のカート

リッジ型混床式ポリシャで処理する場合においては、当該ポリシャの交換頻度を大幅に延長させることができ、超純水を製造するためのランニングコストを大幅に低下させることができる。

以下に本発明の効果をより一層明確とするために実施例を説明する。

実施例

砂濾過および活性炭濾過を施した第1表に示す水質の市水を原水とし、第1図に示すフローに基づいて本発明を実施した。

すなわち脱炭酸処理水のpHが4.0になるごとく原水に硫酸を添加し、次いで脱炭酸処理した。続いて当該脱炭酸処理水のpHが8.0になるごとく、脱炭酸処理水に水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH8.0となした脱炭酸処理水をNTR-739(日東電工(株)製逆浸透膜)を装着した第1逆浸透膜装置で処理し、当該一次透過水を続いてSU-720(東レ(株)製逆浸透膜)を装着した第2逆浸透膜装置で処理し二次透過水を得た。この時の一次透過水および二次透過水の水質を第2表および第3表に示す。

なお本処理方法を720時間(30日間)続行したが、第1逆浸透膜装置の透過水量が低下することはなかった。

第1表 原水水質

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	42	HCO_3^-	52
Mg^{2+}	20	SO_4^{2-}	29
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	40	Cl^-	21
全カチオン	102	塩構成アニオン	102
		シリカ	13
		炭酸	12
		全アニオン	127

第2表 一次透過水

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	0.42	HCO_3^-	0.19
Mg^{2+}	0.20	SO_4^{2-}	0.93
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	1.20	Cl^-	0.70
全カチオン	1.82	塩構成アニオン	1.82
		シリカ	2.30
		炭酸	0.0
		全アニオン	4.12

第3表 二次透過水

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	0.01	HCO_3^-	0.01
Mg^{2+}	0.01	SO_4^{2-}	0.03
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0.06	Cl^-	0.04
全カチオン	0.08	塩構成アニオン	0.08
		シリカ	0.03
		炭酸	0.0
		全アニオン	0.11

比較例

実施例で用いたと同じ原水に硫酸を加えてpH4.0に調整し、pH4.0とした原水を脱炭酸処理した。続いて当該脱炭酸処理水を実施例で用いたと同じ第1逆浸透膜装置で処理して一次透過水を得、当該一次透過水に水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを8.0に調整した。

次いでpH8.0に調整した一次透過水を実施例で用いたと同じ第2逆浸透膜装置で処理し二次透過水を得た。この時の一次透過水、pHを8.0に調整後の一次透過水、二次透過水の水質を第4表、第5表、第6表に示す。

第4表 一次透過水

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	0.42	HCO_3^-	1.72
Mg^{2+}	0.20	SO_4^{2-}	0.93
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	2.73	Cl^-	0.70
全カチオン	3.35	塩構成アニオン	3.35
		シリカ	2.30
		炭酸	6.00
		全アニオン	11.65

第5表 pH8.0に調整した一次透過水

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	0.42	HCO_3^-	7.72
Mg^{2+}	0.20	SO_4^{2-}	0.93
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	8.73	Cl^-	0.70
全カチオン	9.35	塩構成アニオン	9.35
		シリカ	2.30
		炭酸	0.0
		全アニオン	11.65

第6表 二次透過水

カチオン	量 (ppm as CaCO_3)	アニオン	量 (ppm as CaCO_3)
Ca^{2+}	0.01	HCO_3^-	0.41
Mg^{2+}	0.01	SO_4^{2-}	0.03
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0.46	Cl^-	0.04
全カチオン	0.48	塩構成アニオン	0.48
		シリカ	0.03
		炭酸	0.01
		全アニオン	0.51

以上の実施例および比較例の二次透過水の水質に示されるごとく、本発明方法では全カチオン0.08ppm、全アニオン0.11ppmに対して、従来方法では全カチオン0.48ppm、全アニオン0.51ppm（いずれも CaCO_3 換算）であり、本発明方法によれば従来方法に比較して全カチオンで約6分の1、全アニオンで約5分の1の二次透過水が得られる。

したがって二次透過水をさらにイオン交換装置で処理する場合は、当該イオン交換装置の通水時間を少なくとも約5倍とすることができる。

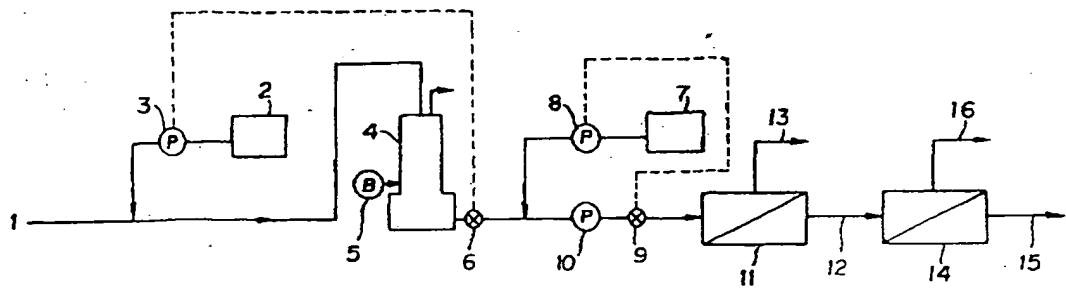
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明を実施する装置の態様の一例のフローを

示す説明図であり、第2図はpHにおける炭酸と炭酸水素イオンと炭酸イオンのモル比を示す説明図であり、縦軸にモル比、横軸にpHを示す。

- 1……原水、2……酸貯槽
 3……酸注入ポンプ、4……脱炭酸装置
 5……ブロー、6……pH電極
 7……アルカリ貯槽、8……アルカリ注入ポンプ
 9……pH電極、10……ポンプ
 11……第1逆浸透膜装置
 12……一次透過水、13……一次濃縮水
 14……第2逆浸透膜装置
 15……二次透過水、16……二次濃縮水

【第1図】



【第2図】

